

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158366

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 59/50

C08G 59/22

C08L 63/00

(21)Application number : 08-325390

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1996

(72)Inventor : KONDO AKIHIRO  
TAKEDA TOSHIRO

## (54) LIQUID INJECTION SEALING UNDERFILL MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a liquid injection sealing underfill material for semiconductor packages that does not cause exfoliation and cracks even in pressure cracker test and thermal cycle test.

**SOLUTION:** This liquid injection sealing underfill material contains, as main components, (a) a liquid epoxy resin, (b) an aromatic amine-based curing agent, an alkylated diaminodiphenylmethane, (c) a silane coupling agent having one or more functional groups selected from epoxy, amino and mercapto groups in one molecule, and (d) an inorganic filler having a specific particle size distribution, in such conditions that compounding ratios of respective components by weight is in relationships of  $(c)/[(a)+(b)+(c)]=0.01$  to  $0.05$  and  $(d)/[(a)+(b)+(c)+(d)]=0.50$  to  $0.80$ , and that the inorganic filler has an average particle size of  $4-6\mu\text{m}$ , and contains 20-70wt.% of particles of  $1\mu\text{m}$  or smaller size, and 30wt.% or less of particles of  $30\mu\text{m}$  or larger size up to  $50\mu\text{m}$ , with larger particle sizes than  $50\mu\text{m}$  cut out.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3351974

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158366

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 G 59/50		C 0 8 G 59/50	
59/22		59/22	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)			
(21)出願番号	特願平8-325390	(71)出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22)出願日	平成8年(1996)12月5日	(72)発明者	近藤 晃弘 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内
		(72)発明者	竹田 敏郎 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 液状注入封止アンダーフィル材料

(57)【要約】

【課題】 プレッシュャークッカーテストや冷熱サイクルテストにおいても剥離クラックのない高信頼性の半導体パッケージ用の液状注入封止アンダーフィル材料を提供する。

【解決手段】 (a)液状エポキシ樹脂、(b)芳香族アミン系硬化剤アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(c)エポキシ基、アミノ基、メルカプト基の群から選ばれる1個以上の官能基を分子内に有するシランカップリング剤、及び(d)特定の粒度分布を有する無機充填材を主成分とする液状注入封止アンダーフィル材料において、各成分の配合割合が重量比で(c)/{(a)+(b)+(c)}=0.01~0.05で、かつ(d)/{(a)+(b)+(c)+(d)}=0.50~0.80であり、(d)の無機充填材はその平均粒径が0.4~6 μmで、粒径1 μm以下のものが全無機充填材成分中20~70重量%で、かつ粒径20 μm以上のものが全無機充填材成分中の30重量%以下で、50 μm以上をカットした粒度分布を有する無機充填材を配合したことを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)液状エポキシ樹脂、(b)芳香族アミン系硬化剤アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(c)エポキシ基、アミノ基、メルカプト基の群から選ばれる1個以上の官能基を分子内に有するシランカップリング剤、及び(d)無機充填材を主成分とする液状注入封止アンダーフィル材料において、各成分の配合割合が重量比で $(c)/\{(a)+(b)+(c)\}=0.01\sim0.05$ で、かつ $(d)/\{(a)+(b)+(c)+(d)\}=0.50\sim0.80$ であり、かつ無機充填材が、その平均粒径が $0.4\sim6\mu\text{m}$ で、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のものが全無機充填材成分中20~100重量%で、かつ粒径 $20\mu\text{m}$ 以上のものが全無機充填材成分中の30重量%以下で、 $50\mu\text{m}$ 以上をカットした粒度分布を有する無機充填材であることを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の注入封止に用いられる液状注入封止アンダーフィル材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ICチップの高密度化、高集積化の進展に伴い、配線長が短く、高周波用、多ピン化に向いているフリップチップ実装方式のパッケージ形態が多くなってきている。同実装は、ほぼチップサイズの大きさで、さらに、プリント基板にチップを直接搭載できることから、小型、軽量、薄型が可能となっている。ベアチップ技術も確立化されているが、完全良品チップの入手が困難のため、注入封止アンダーフィル材料による充填補強が必要である。

【0003】このフリップチップ実装型半導体封止には液状の封止材料が用いられているが、セラミックスによる気密封止型に比べて信頼性の点で充分ではなく、デュアルインライン(以下、DIPという)型に比べプラスチックパッケージの普及が遅れていた。フリップチップ実装型半導体の信頼性低下の原因としては、

- (1) 注入封止アンダーフィル材料の充填不足による、外気からの不純物、湿気が侵入する。
- (2) 有機のプリント配線基板から湿気が侵入する。
- (3) 半田バンプから不純物が侵入する。
- (4) 無圧下で液状注入封止アンダーフィル材料をパッケージ内に流入し硬化するため封止材料中に気泡が残存して、熱ストレスが加わった際にクラックが発生する。
- (5) 封止材料と半導体チップ、有機基板、半田バンプとの線膨張係数が異なるために熱ストレスが加わった際、界面での剥離を生じ湿気の侵入を容易にしてしまう。
- (6) 同熱ストレスにより、チップへ機械的な傷付け、損失を生じてしまう。等が挙げられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、従来のこのような問題を解決するために鋭意検討を重ねてきた結果、液状エポキシ樹脂、芳香族アミン系硬化剤アルキル化ジアミノジフェニルメタン、シランカップリング剤に、特定の粒度分布を有する無機充填材を配合した組成物が、プレッシャークッカーテスト(以下、PCTという)や冷熱サイクルテスト(以下、T/Cという)等の促進試験においても半導体の信頼性を大幅に向上できるパッケージ材料となることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)液状エポキシ樹脂、(b)芳香族アミン系硬化剤アルキル化ジアミノジフェニルメタン、(c)エポキシ基、アミノ基、メルカプト基の群から選ばれる1個以上の官能基を分子内に有するシランカップリング剤、及び(d)特定の粒度分布を有する無機充填材を主成分とする液状注入封止アンダーフィル材料において、各成分の配合割合が重量比で $(c)/\{(a)+(b)+(c)\}=0.01\sim0.05$ で、かつ $(d)/\{(a)+(b)+(c)+(d)\}=0.50\sim0.80$ であり、(d)の無機充填材はその平均粒径が $0.4\sim6\mu\text{m}$ で、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のものが全無機充填材成分中20~100重量%で、かつ粒径 $20\mu\text{m}$ 以上のものが全無機充填材成分中の30重量%以下で、 $50\mu\text{m}$ 以上をカットした粒度分布を有する無機充填材を配合した液状注入封止アンダーフィル材料であり、有機プリント配線基板を用いたフリップチップ実装型半導体の信頼性を大幅に向上させることができる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(a)の液状エポキシ樹脂は、その成分の50重量%以上は、 $25^{\circ}\text{C}$ における粘度が $10\text{PA}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。エポキシ樹脂成分の50重量%以上が低粘度の液状エポキシでない組成物の粘度が高くなり、フリップチップ実装パッケージ中を液状注入封止アンダーフィル材料で流入封止する際、気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填不良が発生し易くなり信頼性低下につながるため好ましくない。

【0007】エポキシ樹脂の粘度測定方法としては、室温で液状の材料の場合、 $25^{\circ}\text{C}$ において東機産業(株)・製E型粘度計、ブルックフィールド粘度計で測定する。この要件を満足するエポキシ樹脂であれば、特に限定されるものではないが具体例を挙げると、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型エポキシ、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型エポキシ、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ、4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ、1,6-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシ、臭素型クレゾールノボラック型エポキシ

シ、ビスフェノールDジグリシジルエーテル型エポキシ等がある。これらは単独でも混合しても差し支えない。また、信頼性の優れた液状注入封止アンダーフィル材料を得るために、使用に耐えるエポキシ樹脂は $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等のイオン性不純物はできるだけ少ないものが好ましい。

【0008】本発明に用いられる(b)の芳香族アミン系硬化剤は、アルキル化ジアミノジフェニルメタンである。芳香環を有さないアミン類は耐熱性に乏しく、零度以下の雰囲気下でも反応性に富むため保存性に劣るという致命的な欠点を有し本発明に適さない。また、信頼性の優れた液状注入封止アンダーフィル材料を得るために、使用に耐えるアミン系硬化剤は $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等のイオン性不純物はできるだけ少ないものが好ましい。ここで云う芳香族アミン系硬化剤は、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが挙げられる。(b)の芳香族アミン系硬化剤は(a)液状エポキシ樹脂との組み合わせによって、非常に流動性が良い材料を提供することができる。無圧下でパッケージ内に流入し硬化させても、気泡が残らず、ボイド・未充填など流動性の不具合も発生しにくい。

【0009】主剤である(a)のエポキシ樹脂と、硬化剤である(b)の芳香族アミン系硬化剤アルキル化ジアミノジフェニルメタンとの配合モル比は0.9~1.2が望ましい。0.9以下の、硬化剤が過剰の場合は、過剰に未反応のアミノ基が残存することとなり、耐湿性の低下・信頼性の低下に繋がる。逆に1.2以上、即ちエポキシ樹脂が多くなると硬化が不十分となり、信頼性の低下に繋がる。

【0010】(d)の無機充填材(以下、単に充填材という)としては、例えば、結晶シリカ、溶融シリカ等が用いられる。形状は一般に球状、破碎状、フレーク状等があるが、充填材をより多く添加することにより線膨張係数の低減化が図られ、その効果を上げるためには球状の無機充填材が最も良い。添加量は、 $(d)/\{(a)+(b)+(c)+(d)\}=0.50\sim0.80$ が望ましい。0.50未満だと、上述の線膨張係数の低減効果は小さく、0.80を越えると結果として得られる液状注入封止アンダーフィル材料の粘度が高くなり過ぎ、実用レベルではないため好ましくない。

【0011】また充填材の粒度分布を調整することにより粘度等の流動特性を最大限に引き出す事が可能である。一般に分布範囲の広い粒度分布をもつ充填材ほど、大きな粒径をもつ充填材ほど粘度が低くなる傾向があることが知られている。しかし、低粘度化を目的に、例えば50 $\mu\text{m}$ 以上の大きな粒径だけを揃えた充填材は、確実に粘度は低くなるものの、硬化中に比重の比較的重い充填材が沈み、硬化物の上下で組成比率の異なる、いわゆるフィラー沈降が発生する。また、粒径の大きな充填材を使うデメリットとして、狭い隙間に流入しないという

点が挙げられる。多ピン化省スペース化のパッケージの傾向もあり、基板とチップ間の高さ(Stand OFF)が狭くなってきている。このような傾向にあり無圧下で液状注入封止アンダーフィル材料を流入し、ボイド・未充填など流動性の不具合がないよう成形するために、充填材の粒径を極力小さくしなければならない。しかし粒径を小さくすることによって流動性が損なわれる不具合も多くなる。

【0012】そこで充填材の平均粒径を0.4~6 $\mu\text{m}$ と、従来の液状封止材料のそれより小さくし、かつ粒径20 $\mu\text{m}$ 以上のものが全充填材成分中の30重量%以下で、50 $\mu\text{m}$ 以上をカットし、粒径を小さくすることにより、流動性も損なわず、チップと基板の間隙を縫って充填する事が可能となった。またなおかつ1 $\mu\text{m}$ 以下のものが全充填材成分中20~100重量%と、粒度分布を調整することで、満遍なく充填させることができる。

【0013】本発明の液状注入封止アンダーフィル材料には、前記の必須成分の他に必要に応じて他の樹脂や反応を促進するための触媒、希釈剤、顔料、エラストマー、カップリング剤、難燃剤、レベリング剤、消泡剤等の添加物を用いても差し支えない。

【0014】エラストマーとしては、(a)のエポキシ樹脂との相溶性が良く、低応力化・及び強靱化が期待される、エポキシ基の有するポリブタジエン化合物、ランダム共重合シリコーン変性エポキシ、ランダム共重合シリコーン変性フェノール樹脂、又はエポキシ基含有のポリオレフィン等が挙げられ、単独あるいは数種を組み合わせても良い。一般にエラストマーは、エポキシ樹脂との相溶性に欠けるため注入硬化した後はブリードのため成形性が低下する性質を持つ。しかし、エポキシ基を分子の一部に組み込んでいる上記エラストマーは、相溶性があり、硬化剤の(b)と一部反応し架橋するため、ブリード性は良くなり、低応力化及び強靱化も発現できると考えられる。

【0015】低応力化の確認には例えば3点曲げ試験、強靱化の確認には例えばKIC測定が挙げられるが、いずれのテストの結果でも優れた結果を得ることができる。このエラストマーは、その添加量を調整することにより、低応力性・及び靱性を最大限に引き出すことができる。添加量は、全液状注入封止アンダーフィル材料中0.1~1.0%が望ましいが、0.1%より少ないと低応力化・及び強靱化の効果が望めなく、特にT/C時に表面クラックが発生し信頼性の不良に繋がる原因となる。また、1.0%より多いと(a)のエポキシ樹脂との相溶性が悪くなりパッケージ表面に油浮き、ブリードするといった成形性低下の原因となる。液状注入封止アンダーフィル材料は、例えば各成分、添加物等を三本ロール、二本熱ロール、真空混合機にて分散混練し、真空中脱泡処理して製造する。

【0016】

【実施例】以下本発明を以下に示す実施例及び比較例で  
説明する。 \* [実施例1]

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(当量155、1.6Pa·s @25°C)	100重量部
ジエチルジアミノジフェニルメタン	21重量部
テトラメチルジアミノジフェニルメタン	21重量部
グリシジルトリメトキシシラン	3重量部
溶融シリカA	200重量部
カーボンブラック	1重量部

なお、用いた溶融シリカの特性を表1に示す。

※【表1】

【0017】

※10

第1表

	シリカA	シリカB	シリカC	シリカD	シリカE	シリカF
平均粒径(μm)	0.8	2.8	4.9	9.7	5.5	5.0
1μm以下の重量%	60	45	30	27	15	25
1~20μm以下の重量%	35	42	45	46	72	35
20μm以上の重量%	5	13	25	27	13	40
50μm以上の重量%	0	0	0	0	0	2

【0018】上記の原材料を3本ロールにて、分散混練し真空下脱泡処理をして液状注入封止アンダーフィル材料を得た。得られた液状注入封止アンダーフィル材料を用いて、80°Cの熱盤上でフリップチップ実装パッケージに5分間注入させた後、120°Cで1時間、さらに165°Cで2時間、オープン中で硬化して半導体パッケージを得た。粘度はBrookField型粘度計(@25°C)にて、5rpmで測定したものを値とした。この値が高いほど悪い。粘度が500ポイズを越えるとディスペンス時の作業性が悪くなる。また、チキソ比は、上述粘度計で、0.5rpmと5rpmでの粘度の比を値とした。保存性は初期粘度の倍になる時間をとった。超音波探傷機(以下、C-SAMという)にて、パッケージ内部のボイドの有無(パッケージ充填性で表現)、半導体チップ面およびプリント基板パン

分→150°C/30分)を施して、SATにて半導体チップとプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認したところPCT処理720時間、T/C処理1000サイクルまで全くそのような現象は認められず、良好な信頼性を有していることが判明した。各評価ごとに用いたフリップチップ実装パッケージの数は、10個である。なお、チップの大きさは15mm角で、基板との間隙は100μmである。これらの評価結果を表2に示す。

【0019】[実施例2~5、及び比較例1~5]表2の配合による以外は実施例1と同様にして、液状注入封止アンダーフィル材料を得た。得られた液状注入封止アンダーフィル材料を用いて、実施例1と同様にして半導体パッケージを得た。これらの評価結果を表2に示す。

【0020】

【表2】

第2表

(組成中の数値の単位: 重量部)

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
ビスフェノールF型 エポキシ樹脂		100	100	100	100	60	100	100	100	100	30
ナフタレン型エポキシ						40					70
ジエチルジアミノ ジフェニルメタン		21	42	42	42	47	21	42	42	42	45
テトラメチルジアミノ ジフェニルメタン		21					21				
グリシジル トリメトキシシラン		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
カーボンブラック		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
熔融シリカA		200	480			350				100	600
熔融シリカB				350							
熔融シリカC					350						
熔融シリカD						350					
熔融シリカE							350				
熔融シリカF								350			
粘度		ポイズ	200	450	390	310	420	500	620	310	70
チキン比		—	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0
保存性		(○×△)	○	○	○	○	○	○	○	○	×
硬化性	ボイドの数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×
	未充填	0	0	0	0	0	5	3	0	0	35
	フィラー分離	なし	なし	なし	なし	なし	有	なし	有	なし	なし
硬化後	チップ面剥離	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
	ハンパ面剥離	0	0	0	0	0	1	2	4	6	26
	クラック	0	0	0	0	0	0	0	0	27	0
PCT-720 $\mu$ 後	チップ面剥離	0	0	0	0	0	0	0	0	10	4
	ハンパ面剥離	0	0	0	0	0	0	0	11	10	4
	クラック	0	0	0	0	0	0	0	0	6	2
TIC-1000 サイクル後	チップ面剥離	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	ハンパ面剥離	0	0	0	0	0	24	0	3	0	4
	クラック	0	0	0	0	0	0	0	1	16	1

(ナフタレンF型エポキシ樹脂(当量135、124Pa・s以下 @ 25℃) )

【0021】

【発明の効果】本発明の液状注入封止アンダーフィル材

料で半導体パッケージの封止を行うと、プレッシャークッカーテストや冷熱サイクルテストにおいても剥離クラックのない高信頼性の半導体を得ることができるので工業的メリット大である。